


FORMATION OF METALLIC NITRIDED FILM BY CHEMICAL VAPOR PHASE DEPOSITION AND FORMATION OF METALLIC CONTACT OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING THIS FORMATION

Patent number: JP11172438
 Publication date: 1999-06-29
 Inventor: KYO SHOHAN; PARK CHANG-SOO; SAI INSHUKU;
 LEE SANG-IN
 Applicant: SAMSUNG ELECTRON CO LTD
 Classification:
 - International: C23C16/34; C01B21/076; C23C16/08; C23C16/18;
 H01L21/285; H01L21/768
 - european:
 Application number: JP19980275664 19980929
 Priority number(s):

Also published as:

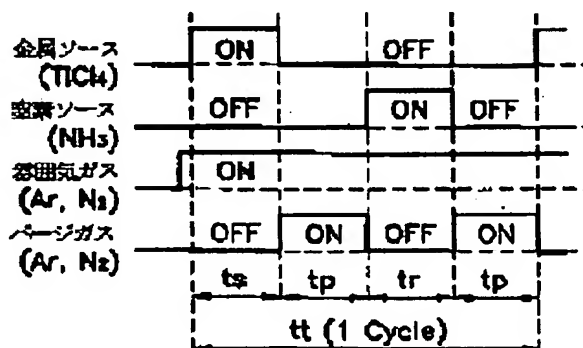
 US6197683 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP11172438

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a metallic nitrided film by a chemical vapor phase deposition method and to provide a method for forming a metallic contact of a semiconductor device using.

SOLUTION: This method has a stage in which a semiconductor substrate is charged into a vapor depositing chamber, a stage in which a metallic source is flowed into the vapor depositing chamber, a stage in which a purge gas is flowed into the vapor depositing chamber, and the metallic source remaining in the vapor depositing chamber is removed, a stage in which the inflow of the purge gas is cut off, the nitrogen source gas is flowed into the vapor depositing chamber so as to be reacted with the metallic source adsorbed by the semiconductor substrate and a stage in which the inflow of the nitrogen source gas is cut off, the purge gas is flowed into the vapor depositing chamber and the nitrogen source remaining in the vapor depositing chamber is removed, and a metallic nitrided film is formed on the semiconductor substrate. In this way, the metallic nitrided film having low specific resistance and a low Cl content while being excellent in level difference applicability at a low temp. of ≤ 500 deg.C can be obtd., whose deposition rate is about 20 \AA /cycle, and it is also suitable for mass production.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172438

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	
C 0 1 B 21/076		C 0 1 B 21/076	B
C 2 3 C 16/08		C 2 3 C 16/08	
16/18		16/18	
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

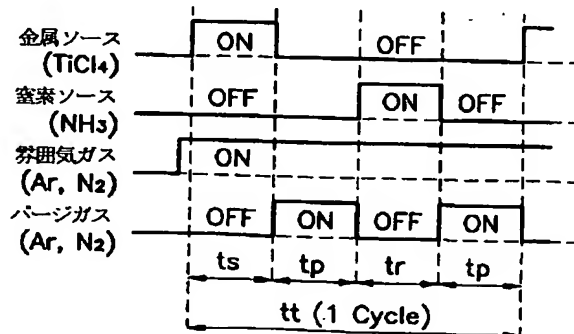
(21) 出願番号	特願平10-275664	(71) 出願人	390019839 三星電子株式会社 大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416
(22) 出願日	平成10年(1998) 9月29日	(72) 発明者	姜 尚 範 大韓民国ソウル特別市瑞草区盤浦本洞1069 番地 盤浦アパート15棟202號
(31) 優先権主張番号	9 7 P 4 9 7 4 6	(72) 発明者	朴 昌 洙 大韓民国京畿道水原市八達区梅灘 1 洞167 -17番地宇宙タウン11棟101號
(32) 優先日	1997年 9月29日	(72) 発明者	蔡 允 淑 大韓民国ソウル特別市東大門区典農 2 洞 103-582番地
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外3名)
(31) 優先権主張番号	9 8 P 2 9 5 3 1		
(32) 優先日	1998年 7月22日		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		
特許法第30条第1項適用申請有り 1998年 6月1日～6 月3日 開催の「I I T C 国際相互接続技術会議」に おいて文書をもって発表			
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法及びこれを用いた半導体装置の金属コンタクト形成方法

(57) 【要約】

【課題】 化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法及びこれを用いた半導体装置の金属コンタクト形成方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板を蒸着室内に装入する段階と、金属ソースを蒸着室内に流す段階と、金属ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記金属ソースを除去する段階と、バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着した前記金属ソースと反応させる段階と、窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記窒素ソースを除去する段階とを具備して、前記半導体基板上に金属窒化膜を形成することを特徴とする。これにより、500℃以下の低温で段差塗布性に優れながら低い比抵抗と低いC1含量とを備える金属窒化膜が得られ、蒸着速度が概略20 Å/cycle で大量生産にも適している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ソースと窒素ソースを前駆体として使用する化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法において、

(a) 半導体基板を蒸着室内に装入する段階と、
(b) 前記金属ソースを蒸着室内に流す段階と、
(c) 前記金属ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記金属ソースを除去する段階と、

(d) 前記バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着した前記金属ソースと反応させる段階と、

(e) 前記窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記窒素ソースを除去する段階とを具備して、前記半導体基板上に金属窒化膜を形成することを特徴とする金属窒化膜形成方法。

【請求項2】 前記金属ソースは $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 TiI_4 、 $TiBr_2$ 、 TiF_4 、 $(C, H)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $((CH_3)_2C)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $C, H, TiCl_3$ 、 C, H, BCl_3 、 $N, Ti, C, H, TiCl_3$ 、 $(C, (CH_3)_2)TiCl_3$ 、 $TiCl_3$ 、 $(NH_3)_2$ 、及び $(CH_3)_2C, Ti(CH_3)_2$ 、よりなる群から選ばれた少なくとも一つであり、前記窒素ソースは NH_3 、としてチタン窒化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項3】 蒸着温度は $400 \sim 500^\circ C$ であることを特徴とする請求項2に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項4】 前記蒸着室内の圧力は $1 \sim 20 \text{ torr}$ であることを特徴とする請求項2に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項5】 前記金属ソースは TDEAT または TDMA T であり、前記窒素ソースは NH_3 、としてチタン窒化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項6】 蒸着温度は $250 \sim 400^\circ C$ であり、前記蒸着室内の圧力は $0.1 \sim 10 \text{ torr}$ であることを特徴とする請求項5に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項7】 前記金属ソースは $TaBr_5$ 、 $TaCl_5$ 、 TaF_5 、 TaI_5 、及び $(C, (CH_3)_2)_TaCl_5$ 、よりなる群から選ばれた少なくとも一つであり、前記窒素ソースは NH_3 、としてタンタル窒化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項8】 蒸着温度は $400 \sim 500^\circ C$ であることを特徴とする請求項7に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項9】 前記蒸着室内の圧力は $1 \sim 20 \text{ torr}$ であることを特徴とする請求項7に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項10】 前記バージガスは Ar または N_2 、であることを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方

法。

【請求項11】 前記蒸着室内に流入する前記金属ソースは $1 \sim 5 \text{ sccm}$ の流量で $1 \sim 10$ 秒間流し、前記窒素ソースは $5 \sim 200 \text{ sccm}$ の流量で $1 \sim 10$ 秒間流し、前記バージガスは $10 \sim 200 \text{ sccm}$ の流量で $1 \sim 10$ 秒間流すことを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項12】 前記蒸着室内の圧力を一定に維持するために、前記(a)～(e)段階の間雰囲気ガスを前記蒸着室内に続けて流すことを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項13】 前記雰囲気ガスは Ar、He 及び N_2 、よりなる群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項12に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項14】 前記金属ソースまたは窒素ソースが前記蒸着室内に円滑に流れるようにするため、前記金属ソースまたは窒素ソースに運搬ガスを混合して前記蒸着室内に流すことを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項15】 前記運搬ガスは Ar または N_2 、であることを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項16】 前記(b)～(e)段階を反復して、前記半導体基板上に蒸着される金属窒化膜の厚さを調節することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項17】 (a) 半導体基板上に第1金属層を形成する段階と、

(b) 前記第1金属層上に層間絶縁膜を積層する段階と、

(c) 前記第1金属層を露出するように層間絶縁膜を蝕刻してコンタクトホールを形成する段階と、

(d) 蒸着室内に金属ソースを流して前記(c)段階の結果物に金属ソースを吸着させる段階と、

(e) 前記金属ソースの流入を遮断しバージガスを流して蒸着室内に残留する前記金属ソースを除去する段階と、

(f) 前記バージガスの流入を遮断し窒素ソースを蒸着室内に流して前記(d)段階の結果物上に吸着された前記金属ソースと反応させて、前記露出した第1金属層及びコンタクトホール上に障壁金属層の金属窒化膜を形成する段階と、

(g) 前記窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記窒素ソースを除去する段階と、

(h) 前記(g)段階の結果物上に金属プラグを形成する段階と、

(i) 前記(h)段階の結果物上に第2金属層を形成する段階とを含むことを特徴とする半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項18】 前記金属ソースは $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 TiI_4 、 $TiBr_4$ 、 TiF_4 、 $(C_2H_5)_4TiCl_2$ 、 $(CH_3)_3TiCl$ 、 $C_2H_5BCl_2$ 、 N_2TiCl_2 、 $C_2H_5TiCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2TiCl$ 、 $(CH_3)_2TiCl$ 、 $(NH_4)_2TiCl_2$ 、及び $(CH_3)_3Ti(C_2H_5)$ 、よりなる群から選ばれた少なくとも一つであり、前記窒素ソースは NH_3 、として前記障壁金属層としてチタン窒化膜を形成することを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項19】 前記(d)～(g)段階の蒸着温度は $400\sim 500^\circ C$ であり、蒸着室内の圧力は $1\sim 20\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項18に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項20】 前記金属ソースは $TDEAT$ または $TDMAT$ であり、前記窒素ソースは NH_3 、として前記障壁金属層としてチタン窒化膜を形成することを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項21】 前記(d)～(g)段階の蒸着温度は $250\sim 400^\circ C$ であり、前記蒸着室内の圧力は $0.1\sim 10\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項20に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項22】 前記金属ソースは $TaBr_5$ 、 $TaCl_5$ 、 TaF_5 、 TaI_5 、及び $(C_2H_5)_4TaCl_2$ 、よりなる群から選ばれた少なくとも一つであり、前記窒素ソースは NH_3 、として前記障壁金属層としてタンタル窒化膜を形成することを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項23】 前記(d)～(g)段階の蒸着温度は $400\sim 500^\circ C$ であり、前記蒸着室内の圧力は $1\sim 20\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項22に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項24】 前記バージガスは Ar または N_2 、であることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項25】 前記蒸着室内に流入する前記金属ソースは $1\sim 5\text{ sccm}$ の流量で $1\sim 10$ 秒間流し、前記窒素ソースは $5\sim 200\text{ sccm}$ の流量で $1\sim 10$ 秒間流し、前記バージガスは $10\sim 200\text{ sccm}$ の流量で $1\sim 10$ 秒間流し、ことを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項26】 前記(d)～(g)段階の間前記蒸着室内の圧力を一定に維持するために、 Ar 、 He 及び N_2 、よりなる群から選ばれた少なくとも一つの雰囲気ガスを前記蒸着室内に続けて流すことを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項27】 前記(d)～(g)段階を反復して、前記第1金属層及びコンタクトホール上に蒸着する障壁金属層の厚さを調節することを特徴とする請求項17に

記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項28】 前記第1金属層は Al であることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方法に係り、詳細には金属ソースと窒素ソースを前駆体として使用する化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition、以下CVDとする)による金属窒化膜形成方法及びこれを用いた半導体装置の金属コンタクト形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子のコンタクト界面の安定化のためには、他の物質間の相互拡散や化学反応を抑制する役割をする障壁金属層が必須である。このような半導体素子の障壁金属層としては一般的に TiN 、 TaN 、 WN のような金属窒化物が広く利用されるが、この中でも TiN が代表的な物質である。

【0003】しかし、 TiN のような金属窒化膜をスパッタリング方法で製造する場合、段差塗布性が低くて順に高集積化する半導体素子に適用するには問題がある。一例として、金属配線間の連結のためのビアコンタクト(via contact)を形成した場合の断面を図9A及び図9Bに示す。図9A及び図9Bは各々単純なビアコンタクト及びアンカービアコンタクトを示すものであって、その形成過程は次の通りである。半導体基板20上にアルミニウムよりなる第1金属層30を形成し、その上にキャッピング膜として TiN 膜40をスパッタリング方法で形成した後、層間絶縁膜50、51を積層する。次いで、第1金属層30上の層間絶縁膜を蝕刻してコンタクトホールを形成し(図9Bの場合は湿式蝕刻でアンカーAを形成する過程が追加される)、接着層の Ti 及び障壁金属層の TiN 膜60、61を蒸着した後、CVD法でコンタクトホールを満たすタングステン(W)プラグ70、71を形成する。以後、化学機械的研磨やエッチバックで上部分のタングステンを除去し、その上に第2金属層を積層することによって金属配線間連結を完成させる(この過程は示さなかった)。

【0004】ここで、従来の方法は障壁金属層の TiN 膜60、61を段差塗布性がよくないスパッタリング方法で蒸着するが、ビアの縦横比が大きくなるにつれてコンタクトホールの底面や隅、アンカーを形成する部位Aでは TiN 膜の厚さが薄くなる。従って、その厚さが薄い部位で Ti または Al が後続工程のタングステン蒸着時、タングステンソースガスである WF_6 の残留フッ素と結合して絶縁膜である TiF_4 、または AlF_3 を形成し、コンタクト不良Xを招く。

【0005】このようなコンタクト不良を除去する方法として、蒸着時間を増やして TiN 膜60、61の厚さ

を増加させる場合には、コンタクトホールの上のみTiN膜の厚さが増加して、コンタクトホールの上方が狭くなったりふさがって以後タングステン蒸着時にボイドが発生する可能性が高い。従って、TiNを縦横比が大きいコンタクトに適用するためには、段差塗布特性が改善された工程を必要とする。従って、CVD法による金属窒化膜（以下、CVD-金属窒化膜という）の製造工程が次世代工程として研究されてきた。

【0006】一般的に、CVD-金属窒化膜工程では塩素（Cl）を含む金属ソース（金属源）、例えばTiCl₄のような前駆体を使用する。TiCl₄を前駆体として利用するCVD-金属窒化膜は95%以上の高い段差塗布性を有し蒸着速度が速い長所があるが、Clが金属窒化膜内に不純物として残る問題がある。このように、金属窒化膜に不純物として残るClは、Alのような金属配線の腐食問題を起こしながら比抵抗を高くする。従って、金属窒化膜内に残るCl含量を減らし比抵抗を低くすることが要求されるが、このためには高い温度で蒸着を行なうべきである。即ち、TiCl₄のような金属ソースを用いたCVD-金属窒化膜工程で200

μΩ-cm以下の比抵抗を得るためには最小限675℃の蒸着温度を必要とする。しかし、600℃以上の高い蒸着温度は下地膜が耐えられる熱的負担限界と熱応力限界を越える問題があり、特にSiコンタクトやAlが下地膜としてあるビアコンタクトに金属窒化膜を蒸着する時は、480℃以下の蒸着温度が要求されるため、高温のCVD-金属窒化膜工程が採用できない。

【0007】低温蒸着CVD-金属窒化膜工程としてTiCl₄のような金属ソースにMH（methyldiazine, (CH₃)₂NNH₂）を添加する方法があるが、この場合段差塗布特性が70%以下に落ちる短所がある。

【0008】低温蒸着が可能な他の方法としては、TDEAT（tetrakis diethylamino Ti, Ti(N(CH₃CH₃))₄）、TDMAT（tetrakis dimethylamino Ti, Ti(N(CH₃))₄）の有機金属前駆体を使用するMOCVD-金属窒化膜形成方法がある。MOCVD-金属窒化膜は、Clによる問題点が発生しなく低温蒸着が可能という長所がある。しかし、MOCVD-金属窒化膜はその膜内に不純物として炭素が多量存在して高い比抵抗を示し、段差塗布性が70%程度でよくない短所がある。

【0009】一方、Clによる問題点を克服するために蒸着でない他の方法としては、原子層成長法（atomic layer epitaxy、以下ALEという）による金属窒化膜の形成方法が試みられている。しかし、ALEは化学的吸着だけを利用して原子層単位で成長させるため、大量生産が要求される半導体素子の製造工程に適用するには蒸着速度（0.25Å/cycle以下）があまりにも遅いという短所がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のような短所を勘案して案出されたものであって、低温で蒸着速度が速いながら優れた段差塗布特性と低い不純物濃度及び低い比抵抗値を満足する金属窒化膜を形成する方法を提供することにその目的がある。

【0011】本発明の他の目的は、上記の金属窒化膜形成方法を半導体装置の金属コンタクトへ適用して、低温で蒸着速度が速いながら優れた段差塗布特性と低い不純物濃度及び低い比抵抗値を満足する障壁金属層を有する金属コンタクト形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の金属窒化膜形成方法は、金属ソース（金属源）と窒素ソース（窒素源）を前駆体として使用する化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法であって、次のようになされることを特徴とする。まず、半導体基板を蒸着室内に装入し、金属ソースを蒸着室内に流す。所定時間後、金属ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流入して蒸着室内に残留する金属ソースを除去する。所定時間後、バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着された金属ソースと反応させる。再び、所定時間後、窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して、蒸着室内に残留する窒素ソースを除去して半導体基板上に金属窒化膜を形成する。

【0013】本発明の金属窒化膜形成方法は、望みの厚さの金属窒化膜を得るまで上記の金属ソース→バージガス→窒素ソース→バージガスの順に流すガス流入サイクルを反復できる。

【0014】ここで、金属ソースはTiCl₄（titanium chloride）、TiCl₃（titanium chloride）、TiI₄（titanium iodide）、TiBr₄（titanium bromide）、TiF₄（titanium fluoride）、（C₅H₅）₂TiCl₂（bis(cyclopentadienyl)titanium dichloride）、（（CH₃）₂C₅H₄）₂TiCl₂（bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanium dichloride）、C₅H₅TiCl₃（cyclopentadienyltitanium trichloride）、C₅H₅BCl₃N₃Ti（hydrotris(1-pyrazolylborato)trichloro titanium）、C₅H₅TiCl₃（indenyltitanium trichloride）、（C₅（CH₃）₅）TiCl₃（pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride）、TiCl₄（NH₃）₄（tetrachlorodiaminotitanium）、（CH₃）₃C₅H₄Ti（CH₃）₃（trimethylpentamethylcyclopentadienyltitanium）、TDEATまたはTDMATであり、窒素ソースはNH₃として金属窒化膜でチタン窒化膜を形成でき、金属ソースをTaBr₅（tantalum bromide）、TaCl₅（tantalum chloride）、TaF₅（tantalum fluoride）、TaI₅（tantalum iodide）

または(C, (CH₃),) TaCl₅ (pentamethylcyclopentadienyltantalum tetrachloride)とし、窒素ソースをNH₃としてタンタル窒化膜を形成させる。

【0015】また、バージガスはArまたはN₂の不活性気体を使うことが望ましい。

【0016】蒸着室内に流入する金属ソース、窒素ソース、バージガスの流量は、各々1~5 sccm、5~200 sccm、10~200 sccm程にすることが望ましいし、各ガスの流入時間は1~10秒程にすることが望ましい。

【0017】また、蒸着室内の圧力を一定に維持するために、Ar、HeまたはN₂の雰囲気ガスを蒸着室内に続けて流すこともできる。

【0018】一方、金属ソースとしてTDEATやTDMATを使用してTiN膜を形成する場合には、蒸着室圧力を0.1~10 torr、蒸着温度を250~400℃とすることが望ましい。その他の金属ソースを使用する場合には、蒸着室圧力を1~20 torr、蒸着温度を400~500℃とする。

【0019】上記の他の目的を達成するための本発明の金属コンタクト形成方法は、半導体基板上に第1金属層、層間絶縁膜、コンタクトホール、障壁金属層、金属プラグ、第2金属層を順に形成する金属コンタクト形成方法であって、特に障壁金属層を形成する過程が次のようなことを特徴とする。即ち、層間絶縁膜に第1金属層を露出するコンタクトホールが形成された半導体基板に対し、金属ソースを流して金属ソースを吸着させる。所定時間後、金属ソースの流入を遮断しバージガスを流して蒸着室内に残留する金属ソースを除去する。所定時間後、バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着した金属ソースと反応させて露出した第1金属層及びコンタクトホール上に障壁金属層の金属窒化膜を形成する。再び、所定時間後、窒素ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流して、蒸着室内に残留する窒素ソースを除去する。

【0020】以上のように、障壁金属層形成過程は所望の厚さの障壁金属層を得るまで繰り返して遂行できる。

【0021】ここで、金属ソースはTiCl₄、TiCl₃、TiI₄、TiBr₃、TiF₄、(C, H₃)₅TiCl₂、((CH₃)₅C)₂TiCl₂、C₅H₅TiCl₂、C₅H₅BCl₂、N₂Ti、C₅H₅TiCl₃、(C, (CH₃),)TiCl₃、TiCl₄(NH₃)₂、(CH₃)₅C₂Ti(CH₃)₂、TDEATまたはTDMATであり、窒素ソースはNH₃として金属窒化膜でチタン窒化膜を形成させたり、金属ソースはTaBr₅、TaCl₅、TaF₅、TaI₅、または(C, (CH₃),)TaCl₅であり、窒素ソースをNH₃として障壁金属層でTaN膜を形成させる。

【0022】また、バージガスはArまたはN₂の不活

性気体を使うことが望ましい。

【0023】蒸着室内に流す金属ソース、窒素ソース及びバージガスの流量及び流入時間は、前述した本発明の金属窒化膜形成方法と同じ範囲とする。

【0024】また、蒸着室内の圧力を一定に維持するために、Ar、HeまたはN₂の雰囲気ガスを蒸着室内に連続して流すこともできる。

【0025】一方、障壁金属層の形成時、金属ソースとしてTDEATやTDMATを使用する場合は250~400℃、その他の金属ソースを使用する場合は400~500℃とすることが望ましい。

【0026】このように構成された本発明によると、段差塗布特性が優秀ながら200 μΩ-cm以下の低い比抵抗と低いCl含量とを有する金属窒化膜が得られる。また、500℃以下の低温でCVD-金属窒化膜を形成しながら蒸着速度が概略20 Å/cycleで、成長速度が0.25 Å/cycleのALEによる金属窒化膜形成方法に比べて蒸着速度が速い。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の望ましい実施態様を詳細に説明する。

【0028】図1は本発明の形成方法によって金属窒化膜を蒸着するためのCVD装置を示す概略図である。

【0029】図示したように、蒸着室100には反応気体を蒸着室100内に流入させるために複数のガス管114a、114bが設けられるが、ガス管の数は蒸着室100内に流入させる金属ソースと窒素ソースの数、即ち反応気体の数に依存し、本発明の実施態様では2個のガス管114a、114bが設けられる。

【0030】この2個のガス管114a、114bはその片側の端が各々金属ソースの供給源(図示せず)と窒素ソースの供給源(図示せず)に連結されるが、半導体基板104上にTiN膜を蒸着する場合には、金属ソースとしてはTiCl₄を使用し窒素ソースとしてはNH₃を使用する。一方、ガス管114a、114bの他側の端は蒸着室100内に載置した半導体基板104と所定距離(図1のD)程離れているシャワーヘッド110に連結される。従って、ガス供給源(図示せず)から供給される反応気体は、ガス管114aとガス管114bの端に連結されたシャワーヘッド110を通じて蒸着室100に流れ、お互い反応を起こすことによって半導体基板104上に膜を形成する。

【0031】シャワーヘッド110は反応気体が混合されない状態で蒸着室100内に流れるようにする多端シャワーヘッドが望ましいし、本実施態様では2端シャワーヘッドを使用する。また、反応後の残留ガスを排気させるためのバージガスを蒸着室100内に供給するために、ガス管114a、114bにはバージガス供給ライン114c、114dを取り付けることが望ましい。

【0032】各ガス供給ラインには弁112が設けられ

て、弁112のオン/オフによって蒸着室100内にバ
ージガスや反応ガスを流入させたりあるいは遮断でき
る。弁112は、例えばニューマチック弁のように、
あらかじめ一定の周期で弁のオン/オフを制御できるよ
うにプログラムされた制御部により調整されることが望
ましい。参照符号102は半導体基板104を加熱する
ためのヒーターである。

【0033】以下、図1と図2を参照して、上記のよ
うに構成されたCVD装置の蒸着室内に載置した半導体基
板に本発明によってTiNのような金属窒化物を蒸着す
る方法を詳細に説明する。

【0034】まず、蒸着室100内に半導体基板104
を装入する。この半導体基板104は、トランジスタの
ような個別素子とその表面に既に形成されている可能性
もある。(図1参照)そして、金属ソース供給ライン1
14aを通じてTiCl₄のような金属ソースを蒸着室
100内にts時間流す。一方、円滑なガスの流れのため
にArやN₂のような運搬ガスを金属ソースと共に混
合して蒸着室100内に流すことができる。この時、金
属ソースを流入させるためのガス供給ライン114aの
弁外の他の弁はオフ状態である。従って、蒸着室100
内にはTiCl₄のような金属ソースだけを流す。この
際、流入した金属ソースの一部分は基板104表面に化
学的及び物理的に吸着し、残りは蒸着室100内に残存
する。このように、反応ガスを同時に蒸着室100内に
流入させることなく一種類のガスだけを一定時間蒸着室
100内に流入させる方法を、以下ガスパルスと称する
(図2のタイミング図参照)。

【0035】蒸着室100内に金属ソースの流入が完了
すると、金属ソースを流入させるためのガス供給ライン
114aの弁を閉じた後、バージガス供給ライン114
cの弁を開いてArやN₂のようなバージガスをtp時
間蒸着室100内に流して、シャワーヘッド110及び
蒸着室100内に残留するガス、例えばTiCl₄を排
気させる(図2のバージガスパルス段階)。この時、バ
ージガスの流量及び蒸着室の圧力は半導体基板に化学的
物理的に吸着した金属ソースが分離されて排気されない
ように適切に調節して、蒸着室内に残留したソースガス
だけを排気させる。

【0036】そして、バージガス供給ライン114cの
弁を閉じた後、窒素ソース供給ライン114bの弁を開
いてNH₃のような窒素ソースをtr時間蒸着室100
内に流して、基板104上に化学的・物理的に吸着されて
いるTiCl₄のような金属ソースと反応させることに
よって半導体基板104上にTiNのような金属窒化物
を形成させる。即ち、NH₃のような窒素ソースが蒸着
室100内に流入する前にバージガスパルス段階を経な
がら、蒸着室100内に残存するTiCl₄のような金
属ソースはポンプ(図1参照)により予め排気される。
従って、NH₃のような窒素ソースは、半導体基板10

4を除いた蒸着室100内ではTiCl₄のような金属
ソースと反応しない。従って、TiCl₄とNH₃が吸
着している半導体基板104でだけTiNのような金属
窒化物が形成する(図2のNH₃パルス段階)。

【0037】この際、円滑なガスの流れのためにArや
N₂のような運搬ガスをNH₃のような窒素ソースと共
に混合して蒸着室100内に流すことができる。

【0038】一方、従来のALEによる金属窒化膜形成
方法は、基板上に物理的に吸着したソースをバージさせ
て化学的に吸着されたソースだけを残す反面、本発明の
金属窒化膜形成方法は、基板上に化学的に吸着されたソ
ースだけでなく物理的に吸着されたソースまで残して反
応させる点から根本的に違う。

【0039】次に、既に説明したバージガスパルス段階
と同じ二番目のバージガスパルス段階を経ながら、金属
ソースと反応が完了して蒸着室100内に残留する剰余
分の窒素ソースを排気する(図2のバージガスパルス段
階)。

【0040】一方、蒸着室100内の圧力を調節するた
めに前記各段階を施す間、ArやN₂のような雰囲気ガ
スを蒸着室100内に連続的に供給することが望まし
い。

【0041】このように、本発明によるガスパルスを用
いた金属窒化膜形成方法は、TiCl₄パルス段階→バ
ージガスパルス段階→NH₃パルス段階→バージガスパ
ルス段階よりなる一つのサイクルを経ながら一定の厚さ
のTiNのような金属窒化膜を蒸着できる。蒸着速度は
概略20Å/cycleであって、このサイクルを反復する
と薄膜の厚さが比例的に増加するため、サイクルの反復
を通じて所望の厚さの薄膜を半導体基板104に蒸着で
きる。この際、一サイクル当りに蒸着する金属窒化膜の
厚さは、蒸着室100内に流入する金属ソースの流量と
窒素ソースの流量及びガスパルス時間、バージガスの流
量及びバージ時間によって決定できる。

【0042】

【実施例】以下、本発明によってTiN膜を形成する実
施例を記述する。

【0043】<実施例1>ヒーター(図1の102)を
作動させて半導体基板104の温度を500℃以下の低
い温度に維持しながら、半導体基板104上に次のよう
な反応条件下で上記のガスパルス段階により構成された
サイクルによってTiN膜を蒸着する。

【0044】蒸着条件

目標物質: TiN

雰囲気ガス: Ar

蒸着室内の圧力: 1~20 Torr

金属ソース、窒素ソース: TiCl₄、NH₃

TiCl₄流量、TiCl₄パルス時間(ts): 1~
5 sccm, 5 sec

NH₃流量、NH₃パルス時間(tr): 5~30 sec

cm、5 sec

パージガス、パージガス流量、パージ時間 (tp) : Ar、10~100 sccm、10 sec

運搬ガス、運搬ガス流量 : Ar、10~100 sccm
1サイクル当りの時間 (tt) : 30 sec

このような条件で半導体基板104に蒸着したTiN薄膜の状態について、RBS (Rutherford Back Scattering) 法で確認した結果を図3に示す。図3で横軸のチャンネルはMCA (Multiple Channel Analyzer) の各々のチャンネルを示し、エネルギーのEとはE [eV] = 4.05 × チャンネル + 59.4の関係にある。また、図3の縦軸はMCAにより検出された元素の規格化された収率を示す。

【0045】上のような条件で半導体基板104に蒸着して形成されたTiN膜はTiN特有の金色を帯びているし、図3に示すようにTi:N=1:1の完璧な組成を有する。TiN薄膜内に含まれているClは、図3に示されるように、RBS法による検出限界以下であって、TiN薄膜内に含まれる元素全体の0.3%以下である。また、上のような条件で半導体基板104に蒸着して形成されたTiN膜の比抵抗は、その測定値が13 *

蒸着条件	金属ソースの流量 及び時間	パージガスの流量 及び時間	窒素ソースの流量 及び時間	パージガスの流量 及び時間	圧力	雰囲気ガスの流量
TiN 00	5sccm、 5秒	40sccm、 5秒	150sccm、 5秒	40sccm、 5秒	3torr	50sccm
TiN 01	3sccm、 3秒	150sccm、 3秒	30sccm、 3秒	150sccm、 3秒	2torr	30sccm
TiN 02	3sccm、 2秒	150sccm、 2秒	50sccm、 2秒	150sccm、 2秒	3torr	30sccm
TiN 03	3sccm、 2秒	150sccm、 2秒	100sccm、 2秒	150sccm、 2秒	3torr	30sccm

【0049】上の各蒸着条件別にサイクル当り蒸着速度は概略次と同じであった。

【0050】TiN 00: 20 Å/cycle (一サイクルが20秒であるので60 Å/min)

TiN 01: 2 Å/cycle (一サイクルが12秒であるので10 Å/min)

TiN 02: 3.5 Å/cycle (一サイクルが8秒であるので26.3 Å/min)

TiN 03: 6 Å/cycle (一サイクルが8秒であるので45 Å/min)

また、図6及び図7は各々サイクル数の増加に伴って蒸着される厚さ及び蒸着速度を示すことである。単に、ここで蒸着温度は500℃とした。図面からわかるように、サイクル数が増加するほど蒸着速度は緩慢に増加する(図7)、蒸着される厚さはそれに比例して増加する(図6)。従って、一定の蒸着条件でサイクル数を調節して蒸着するTiN膜の厚さが調節できる。

* 0 μΩ-cm程度の低い値を有していた。一方、数回の実験によると、このような優れた薄膜特性を備えるためには1サイクル当り蒸着したTiN薄膜の厚さが20 Å以下にすべきであることを確認した。

【0046】一方、図4及び図5は各々窒素ソースNH₃の流量と蒸着室圧力を変化させながら、本発明の方法によって蒸着するTiN膜の比抵抗及び蒸着速度を測定した結果を示す。図4及び図5に示すように、蒸着速度はNH₃の流量及び蒸着室圧力の増加によって増加するが、それにより比抵抗も増加する。従って、金属窒化膜の応用によって要求される厚さ、蒸着速度及び比抵抗を全て考えて蒸着条件を設定することが望ましい。

【0047】<実施例2>次の表1のような4つの蒸着条件下でサイクル当り蒸着速度、サイクル数の増加に従って蒸着されるTiN膜の厚さと蒸着速度、蒸着温度の変化による比抵抗を測定した。ここで、金属ソースはTiCl₃であり、窒素ソースはNH₃、パージガスはArを使用した。

【0048】

【表1】

【0051】そして、図8は上の4つの蒸着条件別に蒸着温度に従うTiN膜の比抵抗を測定した結果を示すグラフである。これより、蒸着温度が増加するにつれて比抵抗は減少し、特に蒸着速度が高い蒸着条件TiN 00で比抵抗が急激に減少することが分かる。また、概略500℃で4つの全ての蒸着条件から200 μΩ-cm以下の比抵抗が得られることが分かる。

【0052】次に、本発明の金属窒化膜形成方法をビアコンタクトに適用した例を、添付した図10乃至図21を参照して詳細に説明する。ここで、各図において同一符号は同一部材を示す。

【0053】まず、図10のように半導体基板200上にAlよりなる第1金属層210を形成し、その上にキャッピング膜としてTiN膜220を蒸着する。このTiN膜220はスパッタリング方法で蒸着できる。次いで、層間絶縁膜230を積層しビアを形成する部位を蝕刻すると図11のようになる。ここに障壁金属層のTi

N膜を蒸着する前に、TiN膜の接着特性を良くするためにTi膜を薄く形成する。このTi膜もスパッタリング方法で形成できる。

【0054】次いで、前述した本発明の金属窒化膜形成方法によって障壁金属層のTiN膜を蒸着すると図12のようになる。即ち、金属ソースとしてはTiCl₄を使用し、窒素ソースはNH₃を使用して、前述した図1のような蒸着装置内で、金属ソース→パージガス→窒素ソース→パージガスの順で流して所望の厚さを得るまで反復する。金属ソース、窒素ソース及びパージガスの流量は各々1〜5 sccm、5〜200 sccm及び10〜200 sccmとし、各々の流入時間は1〜10秒程度とする。蒸着温度は480℃以下とし、蒸着室圧力は1〜20 torrとし、必要であればAr、HeまたはN₂の雰囲気ガス、Ar、N₂の運搬ガスを使用できる。このような蒸着条件は、蒸着装置、蒸着速度、蒸着されるTiN膜の厚さ及び比抵抗を考慮して適切に調節する。

【0055】次いで、通常の方法でタングステン(W)よりなる金属プラグ250を形成し(図13)、化学機械的研磨やエッチバックで層間絶縁膜235の上面に蒸着した金属を除去した(図14)後、その上に第2金属層260を形成すると(図15)金属層間連結がなされる。

【0056】一方、図16乃至図21はアンカーピアコンタクトを形成する過程を示す断面図であって、前記の図10乃至図15の過程と基本的に同じ過程を経るが、図17からわかるように、接触面積を広めて抵抗を低下させるためにコンタクトホール下部にアンカーAを形成する点が違う。ここで、各図において同一符号は同一部材を示す。アンカーAは、図16のように、コンタクトホールを形成した後、層間絶縁膜335を湿式蝕刻することによって形成される。その外の過程は、前記の図10乃至図15の過程と同一なので詳細な説明は省略する。

【0057】このように、本発明による金属窒化膜形成方法をピアコンタクトに適用すると、低温で段差塗布性の良い障壁金属層が得られ、図9A及び図9Bに示すTiF_xやAlF_xのようなコンタクト不良Xを防止できる。

【0058】＜実施例3＞次のように、幅が違うコンタクトホールにスパッタリングによるTi膜を100Åの厚さで蒸着した後、障壁金属層として本発明の方法によるTiN膜及び従来の方法であるスパッタリングによるコリメーション(COL)されたTiN膜を相異なる厚さで蒸着し、CVD-Wでプラグを形成した場合のピア抵抗を測定した。単に、本発明によるTiN膜の蒸着条件は、450℃の蒸着温度とその他に前述した実施例2のTiN 000の蒸着条件とした。

【0059】ピア幅：0.24、0.32、0.39 μm (ピアの深さ：0.9 μm)

m (ピアの深さ：0.9 μm)

TiN膜の厚さ：100、200、400、600 Å
(以上本発明の方法により蒸着)、700 Å (コリメーションTiN)

測定結果、図22に示すように全体的にピア幅が増加するほど抵抗が減少し、本発明によるTiN膜の厚さが小さいほど抵抗が小さいことがわかる。比較対象のコリメーションTiN膜と比較すると、100 Å厚さの本発明によるTiN膜の抵抗が類似に現れた。特に、ピア幅が0.39 μmの時は上の5つのTiN膜のピア抵抗が全て類似に現れた。一方、本発明によるTiN膜は実施例2の結果と図8からわかるように、サイクル当り蒸着速度が速くて(20 Å/cycle)比抵抗が大きい(450℃で300 μΩ-cm)蒸着条件での形成を考える時、これより蒸着速度がさらに遅くて比抵抗が小さな条件で形成するならば、ピア抵抗は大きく改善できることが分かる。

【0060】また、図23はピア幅が0.39 μmの時の各TiN膜のピア抵抗の分布を示すグラフであって、コリメーションTiN膜と本発明によるTiN膜全てが1.0 Ωを前後して大きな差なしに等しく分布することが分かる。

【0061】以上、TiCl₄及びNH₃を前駆体として金属窒化膜であるTiN膜を形成することについて説明したが、本発明は前記のTiCl₄だけでなくTiCl₃、TiI₄、TiBr₃、TiF₄、(C₂H₂)₂、TiCl₂、((CH₃)₂C₂)₂、TiCl₂、C₂H₂、TiCl₃、C₂H₂、BCl₃、N₂、Ti、C₂H₂、TiCl₃、(C₂(CH₃)₂)₂、TiCl₃、TiCl₃、(NH₃)₂、(CH₃)₂C₂、Ti(CH₃)₃、TDEATまたはTDMATを前駆体として使用したTiN膜、そしてTaBr₃、TaCl₃、TaF₅、TaI₅または(C₂(CH₃)₂)₂TaCl₃を前駆体として用いたTa₂N膜の金属窒化膜及びさらにCVD方法を使用して蒸着される大部分の物質層に適用しうる。

【0062】単に、TDEATやTDMATを前駆体として用いてTiN膜を形成する時は、他の前駆体を用いた場合とは違い、蒸着温度と圧力を250〜400℃、0.1〜10 torr程度とすることが望ましいし、上に列挙したTa₂N膜を形成するための前駆体は全て固体であるため、ソースガスを形成する時、固体用バブラー(solid bubbler)を使用すべき点が違う。

【0063】

【発明の効果】以上で調べたように、本発明による金属窒化膜形成方法によると、段差塗布性に優れながら200 μΩ-cm以下の低い比抵抗と低いCl含量を有する金属窒化膜が得られる。そして、500℃以下の低温で金属窒化膜を形成することが可能であって、蒸着速度が概略20 Å/cycleで成長速度が0.25 Å/cycleの

ALEによる金属窒化膜形成方法に比べて蒸着速度がはるかに速い。

【0064】従って、従来の650℃以上の高温で蒸着した金属窒化膜の問題点である、金属窒化膜に不純物として残っているClによる金属配線の腐食問題と高い比抵抗の問題を解決できるので、縦横比が大きくて低温が要求されるビアコンタクトに適用でき、ALEによる金属窒化膜形成方法に比べて蒸着速度が速いため、大量生産が要求される半導体素子の製造工程に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によって半導体基板上に金属窒化膜を蒸着するための化学気相蒸着装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明によって半導体基板上に金属窒化膜を蒸着するためのガス流入タイミングの一例を示すタイミング図である。

【図3】本発明によって蒸着された金属窒化膜のRBS結果の一例を示すグラフである。

【図4】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、NH₃の流量に対する金属窒化膜の比抵抗及び蒸着速度の関係の一例を示すグラフである。

【図5】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、蒸着室圧力に対する金属窒化膜の比抵抗及び蒸着速度の関係の一例を示すグラフである。

【図6】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、反復するサイクル数に対する金属窒化膜の蒸着厚さの関係の一例を示すグラフである。

【図7】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、反復するサイクル数に対する金属窒化膜の蒸着速度の関係の一例を示すグラフである。

【図8】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、蒸着温度に対する金属窒化膜の比抵抗の関係の一例を示すグラフである。

【図9】図9Aおよび図9Bは、従来の方法によって形成されたビアコンタクトを示す断面図である。

【図10】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図11】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図12】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコ

ンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図13】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図14】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図15】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図16】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

10 【図17】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図18】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図19】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図20】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図21】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

20 【図22】本発明及び従来の方法によって障壁金属層を形成した場合のビア幅に対するビア抵抗の関係の一例を示すグラフである。

【図23】本発明及び従来の方法によって障壁金属層を形成した場合のビア抵抗の分布の一例を示すグラフである。

【符号の説明】

100…蒸着室

102…ヒーター

104…半導体基板

30 110…シャワーヘッド

112…弁

114…ガス管

200…半導体基板

210…第1金属層

220…TiN膜

230…層間絶縁膜

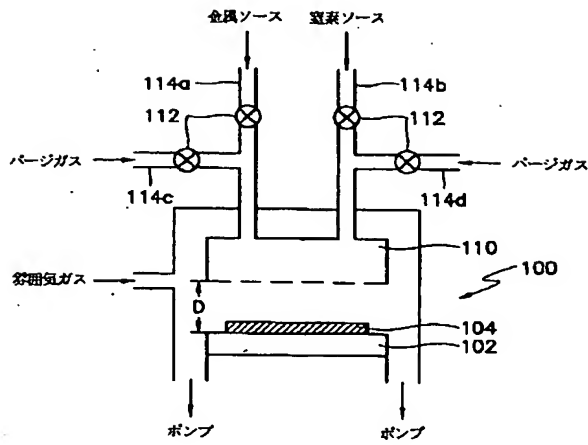
235…層間絶縁膜

240…TiN膜

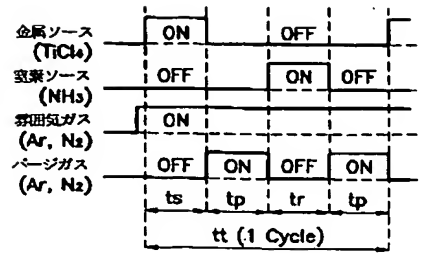
250…金属プラグ

40 260…第2金属層

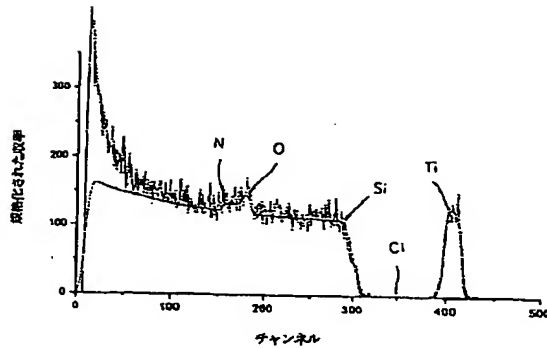
【図1】



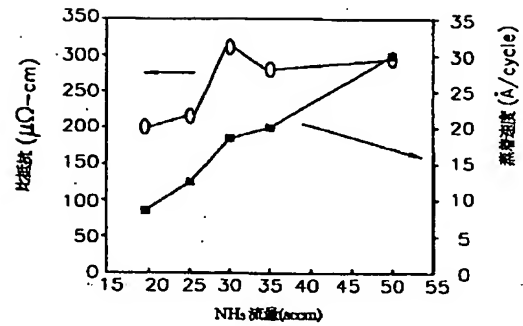
【図2】



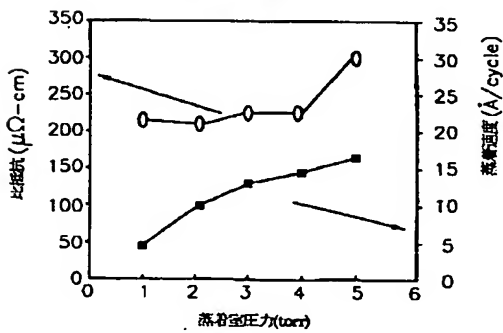
【図3】



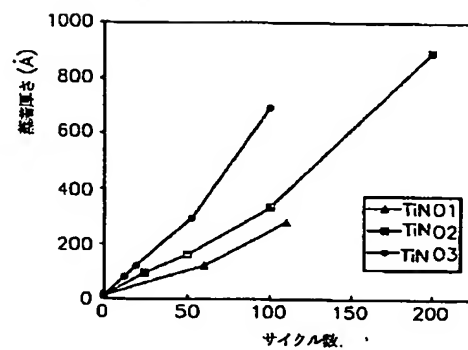
【図4】



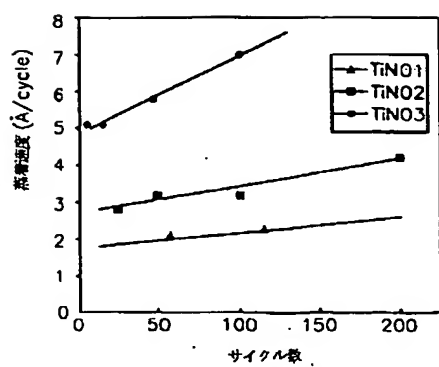
【図5】



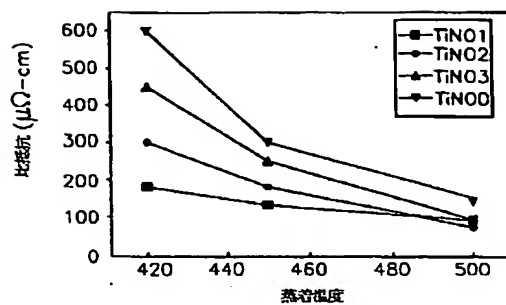
【図6】



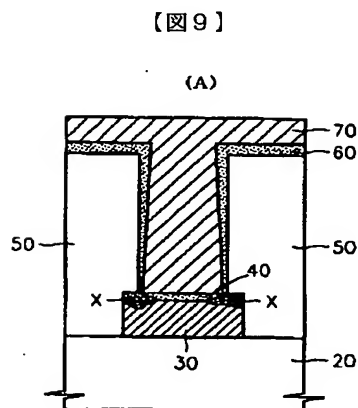
【図7】



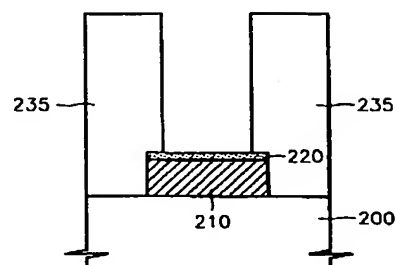
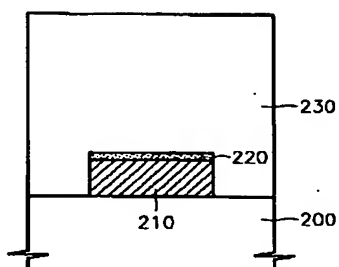
【図8】



【図11】

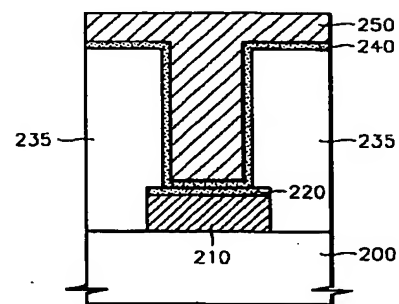
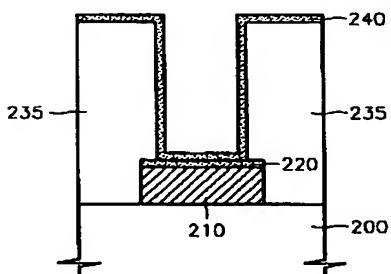


【図10】



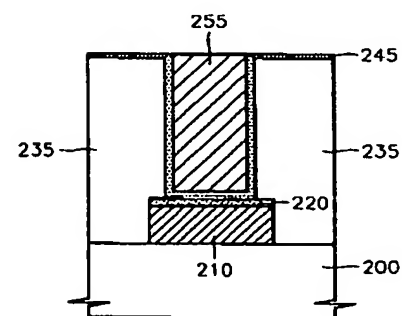
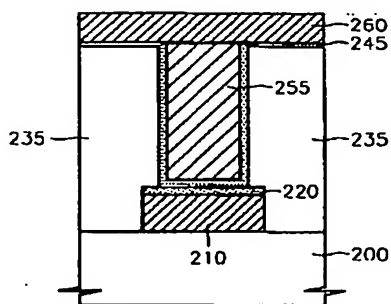
【図13】

【図12】

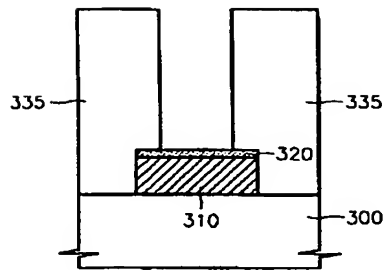


【図14】

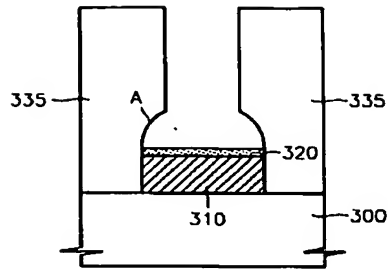
【図15】



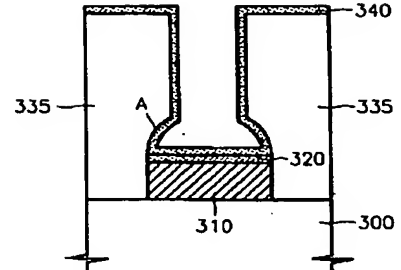
【図16】



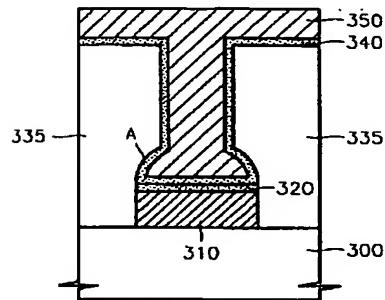
【図17】



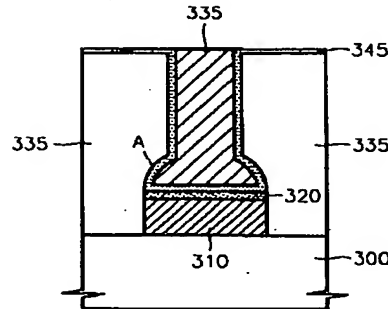
【図18】



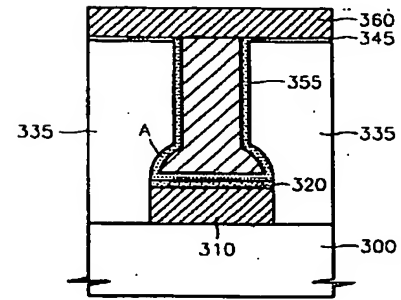
【図19】



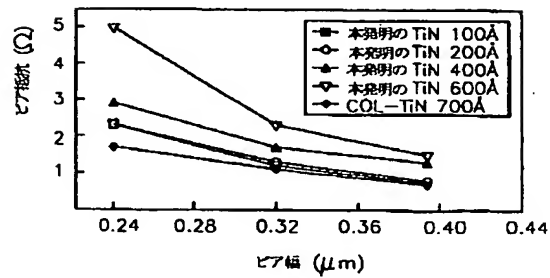
【図20】



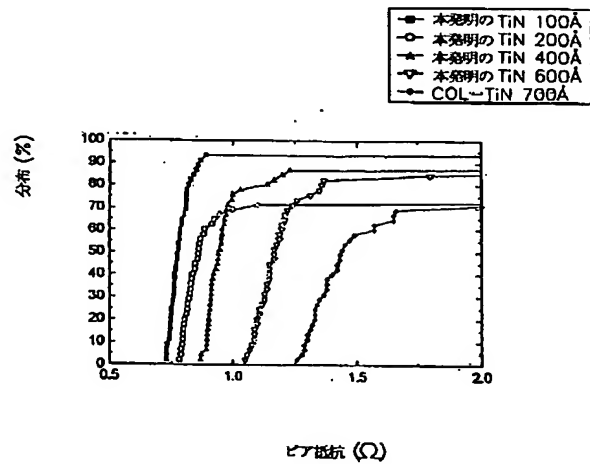
【図21】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

H01L 21/768

識別記号

F I

H01L 21/90

A

(72)発明者 李 相 忍

大韓民国京畿道水原市八達區梅灘 2 洞1211

番地 韓国 1 次アパート 104棟 706號